

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 29 41 959 A 1

⑤① Int. Cl. 3:  
C 08 F 220/14  
C 08 F 4/34

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 29 41 959.8-44  
17. 10. 79  
30. 4. 81

Schönemann

㉑ Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉒ Erfinder:  
Bürgle, Peter, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Maurer, Karl, 6147  
Lautertal, DE; Munzer, Manfred, Dr., 6140 Bensheim, DE;  
Roßkopp, Wilhelm; Wenzel, Franz, Dr., 6100 Darmstadt, DE

DE 29 41 959 A 1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

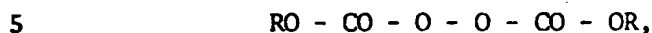
㉓ Verfahren zur radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat

DE 29 41 959 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur radikalischen Polymerisation von Methylmeth-  
acrylat oder einem zu mindestens 80 Gew.-% aus Methylmeth-  
5 acrylat und zum übrigen Teil aus anderen, damit misch-  
polymerisierbaren Monomeren bestehenden Gemisch in Substanz  
in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe durch teilweise  
Polymerisation mittels eines organischen Peroxids als  
Initiator ein Sirup gebildet und die Polymerisation nach  
10 einem Umsatz von wenigstens 20 Gew.-% mittels eines Poly-  
merisationsinhibitors abgebrochen wird und der Sirup in der  
zweiten Stufe unter der Einwirkung von Radikalen ausgehärtet  
wird,
- 15 dadurch gekennzeichnet,
- daß in der ersten Stufe als Peroxid ein Perkohlensäureester  
und als Polymerisationsinhibitor ein Thioäther, ein  
organisches Disulfid oder ein Mercaptan eingesetzt wird.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Menge des Perkohlensäureesters so hoch bemessen wird, daß  
das entstehende Polymerisat ein mittleres Molekulargewicht  
 $M_w < 500.000$  hat.
- 25
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Abbruch bei einer Viskosität des teilweise  
polymerisierten Gemisches nicht über 100 sec (6 mm-Becher  
gemäß DIN 53211), gemessen bei 20°C erfolgt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Perkohlensäureester eine Verbindung der Formel

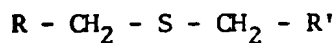


worin R ein geradkettiger, verzweigter oder zyklischer aliphatischer Rest mit 2 bis 20 C-Atomen ist, eingesetzt wird.

10

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Thioäther eine Verbindung der Formel

15



eingesetzt wird, worin R und R' gleiche oder verschiedene organische Reste mit 3 bis 30 C-Atomen sind.

20

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation wenigstens zum überwiegenden Teil bei einer Temperatur von 80 bis 100°C durchgeführt wird.

25

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß während der ersten Polymerisationsstufe kaltes Monomeres zugesetzt wird.

30

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Sirup in der zweiten Polymerisationsstufe in einer Schicht von 2 bis 20 mm Dicke zu einem Acrylglas ausgehärtet wird.

Verfahren zur radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat

5 Die Erfindung betrifft die Polymerisation von Methylmethacrylat oder von überwiegend daraus bestehenden Monomeren-  
gemischen in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird durch  
teilweise Polymerisation ein sogenannter Polymerisatsirup  
10 gebildet, der aus einer 20- bis 30-prozentigen Lösung des  
gebildeten Polymeren in dem verbliebenen Monomeren besteht.  
Der Sirup kann in einer zweiten Polymerisationsstufe zur  
Herstellung von organischem Glas oder anderen Polymerisations-  
produkten verwendet werden. Die Aufteilung der Polymerisation  
in zwei Stufen hat den Vorteil, daß sich die Polymerisation  
15 bis zu einem Umsatz von 20 bis 30 % in einem heiz- und  
kühlbaren Rührgefäß besser steuern und beherrschen läßt als  
beispielsweise in einer dünnen Schicht zwischen Glasscheiben  
bei der Herstellung organischer Gläser. In anderen Fällen,  
z.B. bei der Verwendung des Polymerisatsirups als Überzugs-  
20 mittel oder als Bindemittel für körnige oder faserige  
Materialien, macht erst die erhöhte Viskosität des Sirups die  
Weiterverarbeitung technisch durchführbar.

25 An Polymerisatsirupe auf Basis von Methylmethacrylat werden  
eine Reihe von Forderungen gestellt, die sich mit den be-  
kannten Verfahren zu ihrer Herstellung nicht in be-  
friedigender Weise erfüllen lassen. Der Polymerisatgehalt  
soll möglichst hoch, die Viskosität aber so niedrig sein,

- daß der Sirup noch gut fließfähig ist. Er soll bei Raumtemperatur über längere Zeit lagerbeständig sein, ohne von selbst auszuhärten, soll aber nach Zusatz von radikalbildenden Initiatoren schnell und vollständig aushärten.
- 5 Diese Forderungen werden nur erfüllt, wenn das mittlere Molekulargewicht des in dem Sirup enthaltenen Polymerisats verhältnismäßig niedrig ist und der Sirup weder Polymerisationsinitiatoren noch -inhibitoren enthält.
- 10 Aus der DE-AS 1 083 057 ist die Herstellung eines Polymerisatsirups mit einer Viskosität von 0,5 - 50 Poise (50 - 5000 mPa s) bekannt, der etwa 35 % Polymethylmethacrylat in gelöster Form, sowie nicht mehr als 20 ppm eines Polymerisationsinitiators und ein Stabilisierungsmittel
- 15 enthält. Ein solcher Sirup ist bei Raumtemperatur hinreichend stabil gegen weitere Polymerisation, um ihn im industriellen Maßstab handhaben und zur Herstellung von gegossenen Acrylglasscheiben oder anderen Polymerisationsprodukten verwenden zu können. Die Forderung nach einem
- 20 hohen Polymerisatgehalt und einer niedrigen Viskosität kann nur durch ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht des gelösten Polymerisats erfüllt werden. Die Polymerisate in den bekannten Sirupen haben eine innere Viskosität von 0,25 bis
- 25 1,0, was (nach Makromol. Chemie, 1952, VII/3, Seite 294) einem Molekulargewicht zwischen etwa 40.000 und 250.000 entspricht. Molekulargewichte in diesem Bereich werden durch Polymerisation in Gegenwart von Kettenübertragungsmitteln, besonders Mercaptanen, gebildet. Ihre Anwesenheit in dem
- 30 Sirup bewirkt, daß auch bei seiner Weiterverarbeitung ein Polymerisat von verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht entsteht. Für die anwendungstechnischen Eigenschaften des Polymerisats ist dagegen ein hohes Molekulargewicht vorteilhaft.

Gemäß der DE-OS 27 04 768 erhält man Polymerisatsirupe durch Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Azo-Initiatoren und Thiodicarbonsäurediestern. Zum Abbruch der Polymerisation muß in sehr kurzer Zeit unter die Zerfalls-  
5 temperatur des Initiators abgekühlt werden, was im technischen Maßstab im allgemeinen nicht möglich ist.

Polymerisate von niedrigem Molekulargewicht lassen sich bekanntlich auch in Abwesenheit von Reglern durch Polymerisation  
10 unter einem hohen Radikalstrom erzeugen. Es gelingt jedoch mit den in der Polymerisationstechnik gebräuchlichen Initiatoren nicht, den hohen Radikalstrom beim Erreichen des erwünschten Umsatzes abrupt abubrechen. Die starke Wärmeentwicklung bei der Polymerisation macht eine plötzliche Ab-  
15 kühlung von außen unmöglich. Verwendet man dagegen einen Initiator, der sich bis zum Erreichen des erwünschten Vorpolymerisationsumsatzes vollständig verbraucht, so klingt der Radikalstrom in dieser Zeitspanne allmählich ab und erzeugt gegen Ende der Vorpolymerisation sehr hochmolekulares  
20 Polymerisat, das die Viskosität des Sirups in unerwünschter Weise erhöht.

Dieser Nachteil besteht z.B. bei dem Verfahren gemäß der DE-AS 1 245 128. Man setzt einem polymerisierenden Gemisch laufend  
25 kleine Mengen eines Initiators zu, der bei der herrschenden Polymerisationstemperatur praktisch spontan zerfällt. In der praktischen Anwendung dieses Verfahrens ist man allerdings auf die Verwendung von Initiatoren angewiesen, deren Halbwertszeit unter Polymerisationsbedingungen eine Größenordnung von etwa  
30 einer Minute nicht wesentlich unterschreitet. Bis zum vollständigen Verbrauch des zuletzt zugesetzten Initiators vergehen noch mehrere Minuten, in denen Polymerisat gebildet wird,

dessen Molekulargewicht in dem Maße zunimmt, wie der Radikalstrom allmählich abklingt. Polymerisationsirupe von der erwünschten niedrigen Viskosität lassen sich daher nach diesem Verfahren ohne die Mitverwendung von Reglern nicht  
5 herstellen.

Dem Abbruch einer mit einem hohen Radikalstrom ablaufenden Polymerisation ohne die nachteilige Auswirkung einer Abklingphase durch Zusatz von Polymerisationsinhibitoren sind Grenzen  
10 gesetzt. Es gelingt zwar in manchen Fällen, die Polymerisation durch Zusatz von Inhibitoren, wie Hydrochinon, Brenzkatechin oder Phenolen, bei gleichzeitiger Kühlung und durch Zusatz von kaltem Monomerem abzustoppen (DE-AS 1 175 439). Das Verfahren ist jedoch nur bei einer begrenzten Ansatzgröße und ausreichender Kühlfläche sowie mit einem mäßigen  
15 Radikalstrom durchführbar, was wiederum die Mitverwendung von Reglern notwendig macht. Würde man bei hohem Radikalstrom ohne Regler arbeiten, so wäre eine so große Menge des Inhibitors nötig, daß die spätere Aushärtung des Sirups  
20 durch radikalische Polymerisation nicht mehr möglich wäre.

Aus der DE-AS 1 645 203 ist die teilweise Polymerisation von Vinylmonomeren in großen Ansätzen ohne Mitverwendung von Reglern bekannt. Der Abbruch erfolgt bei diesem Verfahren  
25 durch Einblasen von Sauerstoff und gleichzeitige Abkühlung. In der Abbruchphase werden erhebliche Mengen eines polymeren Peroxids gebildet, das sich bei den Temperaturen, bei denen die aus den Sirupen erzeugten Kunststoffe üblicherweise verarbeitet werden, zersetzt. Es kommt dabei in beträchtlichem  
30 Ausmaß zur Depolymerisation und anderen unkontrollierten Zersetzungserscheinungen, die eine Verfärbung des Polymerisats oder verschlechterte mechanische Eigenschaften nach sich

\*)äußerer

ziehen können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Polymerisation von Methylmethacrylat oder überwiegend daraus bestehenden Monomergemischen in Substanz in zwei Stufen nach Bildung eines Sirups in der ersten Stufe die Polymerisation ohne schnelle äußere Abkühlung in der Weise abubrechen, daß während der Abbruchphase kein unerwünschter Viskositätsanstieg auftritt, und den gebildeten Sirup in der zweiten Stufe schnell und vollständig zu einem Polymerisat mit hohem Molekulargewicht und guten mechanischen und thermischen Eigenschaften auszuhärten.

Die Lösung der gestellten Aufgabe durch das in den Ansprüchen gekennzeichnete Verfahren beruht auf einer spezifischen Reaktion zwischen dem als Polymerisationsinitiator eingesetzten Perkohlensäureester und einem Thioäther, organischem Disulfid oder Mercaptan. Aus einer Veröffentlichung von L. Horner und E. Jürgens (Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 602 (1956) Seite 135) ist es bekannt, daß Diacylperoxide mit Thioäthern zu den entsprechenden Sulfoxyden einerseits und acylierten Thioäthern andererseits reagieren. Da diese Umsetzung schon bei mäßigen Temperaturen eintritt, erschien sie zunächst geeignet, Diacylperoxide in einem polymerisierenden Gemisch mit dem Ziel des Abbruchs der Polymerisation zu zersetzen. Unter Verwendung des von Horner und Jürgens verwendeten Dibenzoylperoxids und anderer gebräuchlicher Peroxidinitiatoren erwies sich jedoch die Auslösung der radikalischen Polymerisation als die gegenüber der Umsetzung mit Thioäthern bevorzugte Reaktion; die radikalische Polymerisation läuft in Gegenwart von Thioäthern praktisch ungestört ab. Überraschenderweise trifft dies



für Perkohlensäureester nicht zu.

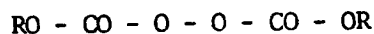
- Aus der DE-OS 19 64 990 ist es bekannt, daß Peroxydicarbonat-Initiatoren durch Thioäther, wie Thiodipropionsäuredialkyl-  
5 ester rasch zersetzt werden, während Acylperoxide, wie Lauroylperoxid, gegen Thioäther beständig sind. Bei dem bekannten Verfahren, bei dem eine wäßrige Suspension von Vinylidenchlorid in einer einzigen Stufe vollständig poly-  
10 merisiert wird, wird lediglich der nach Abschluß der Polymerisation übriggebliebene Initiator zersetzt, um den Geruch der sonst daraus entstehenden Zerfallsprodukte zu vermeiden. Die vorliegende Erfindung macht dagegen von der neuartigen Erkenntnis Gebrauch, daß sich das System aus  
15 einem Perkohlensäureester und einem Thioäther als Start- und Abbruchmittel für die erste Stufe eines zweistufigen Polymerisationsverfahrens eignet. Es ermöglicht einerseits einen schnellen Abbruch ohne die Nachteile, die mit einer langdauernden Abbruchphase verbunden sind, andererseits  
20 läßt es eine unbehinderte Fortsetzung der Polymerisation in der zweiten Stufe selbst dann zu, wenn noch eine Restmenge des Abbruchmittels in dem Sirup vorhanden ist. In der Zeit zwischen der ersten und der zweiten Polymerisationsstufe ist der Sirup wegen der Abwesenheit von Initiatoren stabil. Es wurde weiterhin gefunden, daß Mercaptane und  
25 Disulfide eine vergleichbare Zersetzungswirkung auf Perkohlensäureester haben wie Thioäther.

- Erfindungsgemäß wird die Polymerisation nach einem Umsatz des Vinylmonomeren von wenigstens 20 Gew.-% abgebrochen.  
30 Die Viskosität eines erfindungsgemäß erzeugten Polymerisationsirups liegt vorzugsweise nicht über 100 sec, gemessen bei 20°C im 6 mm-Becher gemäß DIN 53211. Das mittlere

Molekulargewicht (Gewichtsmittel) der Polymerisate in den bevorzugten Sirupen liegt unter der Grenze von  $M_w=500.000$ , insbesondere im Bereich von 200.000 bis 300.000. Damit das durchschnittliche Molekulargewicht bzw. die Viskosität des Sirups unterhalb der gewünschten Grenzen bleiben, wird für den Abbruch ein Zeitpunkt gewählt, an dem der Radikalstrom noch hoch und die Initiatorkonzentration noch nicht weiter als auf etwa die Hälfte bis ein Viertel der ursprünglichen oder der durch spätere Initiatorzufuhr aufrechterhaltenen Konzentration abgesunken ist.

Wenn nicht Methylmethacrylat allein polymerisiert wird, wird ein Monomerengemisch verwendet, das aus mindestens 80 Gew.-% Methylmethacrylat und zum übrigen Teil aus anderen, damit mischpolymerisierbaren Monomeren besteht. Als Beispiele seien andere Acryl- und Methacrylsäureester, insbesondere die Alkylester mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die Amide und Nitrile der Acryl- und Methacrylsäure, Styrol, Vinyltoluol, Vinylester aliphatischer Carbonsäuren und Vinylidenchlorid genannt. Das polymerisierende Gemisch soll wenigstens unter den Reaktionsbedingungen der ersten Stufe bis zum Abbruch der Polymerisation eine flüssige Phase bilden.

Als Perkohlensäureester werden vorzugsweise Verbindungen der Formel



worin R ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 2 bis 20 C-Atomen ist, eingesetzt. Beispiele für derartige Peroxidcarbonate sind Diisopropyl-, Di-n-butyl-, Di-(2-äthyl-hexyl)-, Dicyclohexyl-, Di-(4-tert.-

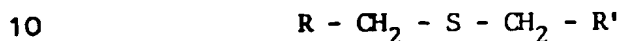
- butyl-cyclohexyl)-, Di-cetyl-, Di-myristyl- und Di-isotri-  
decyl-peroxydicarbonat, die alle als Handelsprodukte er-  
hältlich sind. Sie haben eine Halbwertszeit von etwa einer  
Stunde bei 56°C. Wenn über die Initiatormenge das
- 5 Molekulargewicht des entstehenden Polymerisats gesteuert  
werden soll, so wird die erforderliche Menge in einem  
Vorversuch ermittelt, indem man z.B. durch Eingießen  
eines Probeansatzes in eine kalte Inhibitorlösung die  
Polymerisation abbricht und das Molekulargewicht des Poly-  
10 merisatanteils (bzw. seine innere Viskosität) nach be-  
kannten Methoden ermittelt. Einen gewissen Einfluß auf  
den Polymerisationsablauf üben allerdings die Ansatzgröße,  
die Kühlkapazität und andere Eigenschaften der technischen  
Polymerisationsapparatur aus, so daß bei der Übertragung  
15 vom Laboransatz in den technischen Maßstab kleine  
Korrekturen der Initiatormenge nötig werden können. In der  
Regel liegt der Initiatorbedarf bei 0,05 bis 1 Gew.-%,  
bezogen auf die Monomeren.
- 20 Die Polymerisation wird in der Regel ansatzweise in einem  
Rührkessel mit Heiz- und Kühlvorrichtung durchgeführt. Man  
kann das Methylmethacrylat oder das Methylmethacrylat ent-  
haltende Monomergemisch zusammen mit dem Initiator in dem  
Reaktionsgefäß vorlegen und die Polymerisation durch Er-  
25 wärmen auf 40 bis 80°C in Gang setzen. In der Regel reicht  
die Kühlkapazität nicht aus, um die Temperatur im Kessel  
konstant zu halten. Daher steigt die Temperatur im Laufe  
der Vorpolymerisation auf 90 bis 95°C an. Die steigende  
Temperatur kompensiert die Abnahme der Initiatorkonzentration,  
30 so daß der Radikalstrom während der Vorpolymerisation kaum  
absinkt, sondern eher noch ansteigt.

- Bei der bevorzugten Arbeitsweise wird das initiatorhaltige Monomere aus einem Vorratsgefäß während der Polymerisation allmählich in das Reaktionsgefäß einfließen gelassen. Dadurch, daß man das Monomere kalt zulaufen läßt und das
- 5 Reaktionsgefäß gleichzeitig von außen kühlt, kann die Polymerisationstemperatur auch bei Ansätzen im technischen Maßstab unterhalb von 100°C gehalten werden, so daß das Methylmethacrylat nicht zum Sieden kommt. Sobald der gewünschte Umsatz erreicht ist, wird die Polymerisation durch
- 10 Zusatz eines Thioäthers, eines organischen Disulfids oder Merkaptans abgebrochen. Die Verteilung des Abbruchmittels wird erleichtert, wenn es vermischt mit einem Teil des Monomeren zugegeben wird.
- 15 Die erfindungsgemäß als Abbruchmittel verwendeten Schwefelverbindungen sind untereinander nicht völlig gleichwertig. Sie unterscheiden sich durch ihre Einwirkung auf den Ablauf der Polymerisation bei der Weiterverarbeitung des Polymerisatsirups. Merkaptane haben bekanntlich eine starke
- 20 Reglerwirkung, d.h. sie setzen das Molekulargewicht des in ihrer Gegenwart entstehenden Polymerisats herab. Disulfide haben eine wesentlich geringere, Thioäther praktisch gar keine Reglerwirkung. Da im allgemeinen in der zweiten Stufe hohe Molekulargewichte angestrebt werden, werden Disulfide
- 25 und Thioäther bevorzugt, die letzteren besonders bevorzugt eingesetzt. Der im ausgehärteten Endprodukt verbleibende Rest der Schwefelverbindung hat eine deutliche thermostabilisierende Wirkung, die sich sowohl bei der thermoplastischen Verarbeitung von Formmassen als auch bei der Thermoformung
- 30 von Platten, Rohren und dergl. vorteilhaft auswirkt.

Die unerwünschte Reglerwirkung läßt sich dadurch unterdrücken,

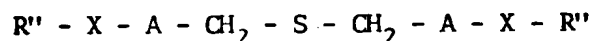
daß man von der regelnd wirkenden Schwefelverbindung nur soviel einsetzt, wie bei der Abbruchreaktion verbraucht wird, nämlich die dem Gehalt an Peroxydicarbonat zum Zeitpunkt des Abbruchs äquivalente Menge. Sie läßt sich empirisch an  
5 einem Vorversuch ermitteln.

Die vorzugsweise verwendeten Thioäther lassen sich durch die Formel



darstellen, worin R und R' gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 30 C-Atomen bedeuten. Die organischen Reste können von aliphatischer, aromatischer  
15 oder gemischt-aliphatisch-aromatischer Natur sein und gegebenenfalls Heteroatome und verschiedene funktionelle Gruppen enthalten.

Eine bevorzugte Gruppe von Thioäthern entspricht der Formel  
20



Darin bedeutet A eine niedrigere Alkylengruppe, vorzugsweise eine Methylen- oder Äthylengruppe, R'' einen aliphatischen,  
25 aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 20 C-Atomen, und X die Estergruppe -CO-O-, wobei das bifunktionelle Sauerstoffatom entweder an A oder an R'' gebunden sein kann. Als Beispiele seien Thio-bis-propionsäuremethylester oder -laurylester, Thio-bis-isobuttersäuremethylester und Di-(3,5-  
30 di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyloxyäthyl)-sulfid genannt.

Geeignete Disulfide sind z.B. die der allgemeinen Formel



- 5    worin R und R' die gleiche Bedeutung wie oben haben können. Vorzugsweise sind R und R' aliphatische Reste mit 1 bis 20 C-Atomen. Man kann z.B. Diäthyl-disulfid, Dibutyl-disulfid, Dicyclohexyl-disulfid, Dioctyl-disulfid oder Di-tert.-dodecyl-disulfid einsetzen.

10

Als Mercaptane eignen sich die als Regler gebräuchlichen Verbindungen, wie n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Thioglykolsäureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, wie z.B. die Methyl-, Butyl-, Octyl-,  
15    Äthylenglykol- oder Pentaerythrit-ester, oder Pentaerythrit-tetra-ξ-mercaptocaprinsäureester.

20

In der Regel wird schon während der ersten Stufe der Polymerisation von außen gekühlt. Wenn nicht, sollte spätestens nach Zusatz des Abbruchmittels damit begonnen werden, um das teilpolymerisierte Monomere bis zu seiner Weiterverwendung bei einer Temperatur unter 25°C vor unerwünschter Weiterpolymerisation zu bewahren. Je niedriger die Temperatur ist, um so länger kann das Gemisch ohne Polymerisationsgefahr aufbe-  
25    wahrt werden.

30

Der in der ersten Verfahrensstufe erzeugte Sirup kann in an sich bekannter Weise unter der Einwirkung von Radikalen ausgehärtet werden. Zu ihrer Erzeugung können die gebräuchlichen radikalbildenden Initiatoren verwendet werden. Wenn der Sirup allerdings noch Reste des Abbruchmittels enthält, was in der Regel der Fall ist, so sind Perkohlensäureester als Initiatoren

- ungeeignet, weil sie schon vor dem radikalischen Zerfall zer-  
setzt würden. Geeignet sind z.B. alle anderen, als Initiatoren  
gebräuchlichen Acylperoxide, Alkylperoxide, Hydroperoxide  
und Azoverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid,  
5 Dicyclohexylperoxid, tert.-Butyl-peroxoat, -perbenzoat,  
-perpivalat oder -permaleinat, Cumolhydroperoxid, Diiso-  
propylbenzylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyro-nitril, Azo-bis-  
cyclohexan-nitril, Azo-bis-äthylisobutyrat oder Azo-bis-  
isobutylacetat. Die Initiatoren werden im allgemeinen in  
10 Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% eingesetzt. Die Härtings-  
temperatur richtet sich nach der Zerfallstemperatur des  
Initiators und liegt in der Regel zwischen 40 und 120°C.  
Bei der Verwendung des Sirups als Beschichtungsmittel können  
15 die zur Aushärtung erforderlichen Radikale auch durch eine  
aktivierende Strahlung erzeugt werden, wobei erforderlichen-  
falls Sensibilisatoren oder Photoinitiatoren mitverwendet  
werden, wie Benzoin oder Azo-bis-alkane bei der Härtung  
durch UV-Strahlung.
- 20 Vor Beginn der zweiten Polymerisationsstufe können dem Sirup  
gewünschtenfalls weitere Monomere zugesetzt werden, bei-  
spielsweise vernetzende Monomere mit zwei oder mehr  
radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, wie Divinyl-  
benzol, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder die Di-  
25 acrylate oder Dimethacrylate von zweiwertigen Alkoholen,  
z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,4-  
Butylenglykol, Diäthylenglykol usw., sowie Trimethylolpropan-  
triacrylat oder Pentaerythrit-tetraacrylat. Von den ver-  
netzenden Monomeren werden im allgemeinen nicht mehr als  
30 10 %, bezogen auf das Gewicht des Sirups, eingesetzt.

- Vorzugsweise wird der in der ersten Verfahrensstufe erzeugte Polymerisatsirup für die Herstellung organischer Gläser verwendet, indem der Sirup in Form einer Schicht zu einer Platte ausgehärtet wird. Die bevorzugte Dicke der Schicht beträgt
- 5 2 bis 20 mm. Der vorteilhafte Einfluß eines Überschusses an dem als Abbruchmittel verwendeten Thioäther zeigt sich an der Vicat-Erweichungs-Temperatur einer nach der Erfindung hergestellten Polymethylmethacrylatplatte. Sie liegt nach Abschluß der endgültigen Aushärtung bei 112°C und sinkt nach halb-
- 10 stündiger thermischer Belastung bei 160°C nur um 7° auf 105°C. Dagegen sinkt die Vicat-Erweichungs-Temperatur bei einem Vergleichsmaterial ohne Thioäther bei der gleichen thermischen Beanspruchung auf 100°C. Dieser Unterschied ist in vielen Anwendungsfällen bedeutsam.
- 15
- Mit dem Sirup können auch Gewebe oder Vliese aus natürlichen, synthetischen oder mineralischen Fasern getränkt werden. Ebenso kann man den Sirup mit pulverigen, körnigen oder faserigen Füllstoffen versetzen. Die Härtung erfolgt dann
- 20 ähnlich wie bei der Herstellung von organischem Glas durch Erhitzen des Materials in dünner Schicht oder durch energiereiche Bestrahlung.

25

30



Beispiel 1

60 Teile eines Gemisches aus 99,8 Gew.-% Methylmethacrylat und 0,2 Gew.-% Isopropylpercarbonat werden in einem Reaktionsgefäß mit Rührer vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Innerhalb 15 min werden weitere 40 Teile des gleichen Gemisches gleichmäßig zugegeben, wobei die Temperatur von 90°C aufrechterhalten wird. Unmittelbar danach werden 0,5 Teile Thiodipropionsäure-dilaurylester, gelöst in Methylmethacrylat, zugesetzt, wodurch die Polymerisation sofort zum Stillstand kommt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält einen Sirup mit einer Auslaufzeit von 30 sec. im 6 mm-Auslaufbecher nach DIN 53211 (20°C). Der Polymeranteil beträgt etwa 25 Gew.-%, sein Molekulargewicht beträgt  $M_w = 250.000$ .

Zur Herstellung von Acrylglasplatten wird der Sirup mit 0,05 % Dilauroylperoxid versetzt und zwischen Glasscheiben bei 50°C auspolymerisiert. Am Endprodukt wird ein Molekulargewicht  $M_w = 1.000.000$  ermittelt.

Wenn der Thiodipropionsäure-dilaurylester erst 5 min nach Beendigung des Monomerenzulaufs zugegeben wird, entsteht ein Sirup mit einer Auslaufzeit von 80 sec. (6 mm-DIN-Becher, 20°) bei wenig verändertem Polymergehalt.

Man erhält etwa gleiche Ergebnisse, wenn man anstelle von

0,2 Teilen Diisopropylpercarbonat  
jeweils 0,4 Teile Dicyclohexylpercarbonat  
oder 0,55 Teile Dicetylpercarbonat einsetzt.

5 Nach Zusatz von 0,05 % (bezogen auf das Gewicht des Sirups) tert.-Butyl-perpivalat und 0,02 % tert.-Butyl-peroctoat wird der Sirup in einer 4 mm dicken Schicht zwischen Glasscheiben gegossen und zunächst bei 40°C und anschließend bei 110°C zu einer Acrylglasscheibe polymerisiert.

Beispiel 2

10 Anstelle von Methylmethacrylat wird im Verfahren von Beispiel 1 ein Gemisch dieses Esters mit Methylacrylat im Gewichtsverhältnis 9 : 1 eingesetzt. Man erhält einen Sirup mit etwa gleichen Eigenschaften. Der Sirup wird wie in Beispiel 1 polymerisiert.

15 Beispiel 3

Man verfährt wie bei Beispiel 1, jedoch werden am Schluß der Monomerenzugabe 0,5 Teile Dodecylmerkaptan anstelle des Thioäthers zugesetzt. Die Polymerisation ist nach kurzer Zeit beendet. Man erhält einen Sirup mit 20 bis 25 Gew.-% Polymerisat-  
20 gehalt und einer Auslaufzeit von 20 sec (6 mm-DIN-Becher, 20°). Nach Zusatz von 0,2 % (bezogen auf das Gewicht des Sirups) Azo-bis-isobutylronitril läßt sich der Sirup in einer 4 mm dicken Schicht zwischen Glasplatten bei 50°C und anschließend bei 110°C polymerisieren. Man erhält besonders leicht umform-  
25 bare Acrylglastafeln, die sich beispielsweise durch Vakuum-Verformung zu besonders scharfkantig ausgebildeten Formkörpern umformen lassen.

30

Beispiel 4

- Man verfährt wie bei Beispiel 1, jedoch werden am Schluß der Monomerenzugabe 0,5 Teile Diäthylendisulfid anstelle des Thioäthers zugesetzt. Die Polymerisation kommt sofort zum Still-
- 5 stand. Man erhält einen Sirup von 20 - 25 Gew.-% Polymerisat-  
gehalt mit einer Auslaufzeit von 40 sec. (6 mm-DIN-Becher, 20°C).  
Dem Sirup werden (bezogen auf das Gewicht des Sirups) 0,2 %  
Lauroylperoxid und 0,7 % Triallyl cyanurat zugesetzt. Er wird  
zwischen Glasscheiben bei 40 - 60°C gehärtet und anschließend
- 10 bei 100°C zu Ende polymerisiert. Man erhält besonders  
lösungsmittel-resistente Platten mit hoher Wärmeformbeständig-  
keit und Thermostabilität.

Beispiel 5

- 15 Man verfährt wie bei Beispiel 1, jedoch wird die Polymerisation  
mit 0,08 Teilen Bis-(2-meth-oxycarbonylpropyl)-sulfid abge-  
brochen. Es entsteht ein Sirup mit 24 - 25 Gew.-% eines  
Polymerisats mit  $M_w=188.000$ . Der Sirup wird wie in Beispiel 1  
polymerisiert.

20

Beispiel 6

- Man verfährt wie bei Beispiel 1, jedoch wird die Polymerisation  
mit 0,2 Teilen Bis-(2-methoxycarbonyläthyl)-sulfid abgebrochen.  
Man erhält einen Sirup mit 26 Gew.-% eines Polymerisats mit
- 25  $M_w=220.000$ . Der Sirup wird wie in Beispiel 1 polymerisiert.

30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**